

Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2004

Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2004

PCT/JP03/00760

10/514481

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年12月 3日

出願番号
Application Number:

[ST.10/C]:

特願2002-350850

[JP2002-350850]

出願人
Applicant(s):

出光石油化学株式会社

REC'D 21 MAR 2003

WIPO

PCT

BEST AVAILABLE COPY

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

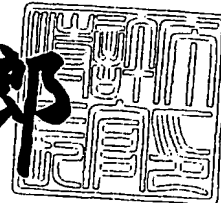
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3013193

【書類名】 特許願
【整理番号】 IP58701
【提出日】 平成14年12月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08K 7/06
【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及び成形体
【請求項の数】 8
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
【氏名】 野寺 明夫
【特許出願人】
【識別番号】 000183657
【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100078732
【弁理士】
【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
【識別番号】 100081765
【弁理士】
【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003171
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0000936
【包括委任状番号】 0000758

特2002-350850

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及び成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 熱可塑性樹脂 80～99.9 質量%及び (B) カーボンナノチューブ 0.1～20 質量%からなる、(A) 成分及び (B) 成分の合計量 100 質量部に対して、(C) リン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物及びイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物 0.005～2 質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂が、2 種類以上の熱可塑性樹脂から構成されるポリマーアロイである請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 ポリマーアロイが、ポリカーボネート樹脂及びスチレン系樹脂からなる請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 カーボンナノチューブの、非晶カーボン粒子の含有量が 20 質量%以下で、直径が 0.5～120 nm、長さが 500 nm 以上である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 カーボンナノチューブの先端が開口していることを特徴とする請求項 1 又は請求項 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 リン系化合物が、亜リン酸エステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1～請求項 7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な樹脂組成物に関し、更に詳しくは、熱可塑性樹脂、カーボンナノチューブ及びリン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物及びイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物からなる難燃性、衝撃性、導電性及

び成形外観等に優れた樹脂組成物に関するものである。又、該樹脂組成物の成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、エレクトロニクス技術の発展により、情報処理装置及び電子事務機器が急速に普及しつつある。電子機器の普及に伴い、電子部品から発生するノイズが周辺機器に影響を与える電磁波障害、静電気による誤作動等のトラブルが増加し、大きな問題となりつつある。これらの問題の解決のため、導電性や制電性に優れた材料が要求されている。

従来より、導電性の低い高分子材料に導電性フィラー等を配合した導電性高分子材料が広く利用されている。導電性フィラーとしては、金属繊維、金属粉末、カーボンブラック及び炭素繊維等が一般に用いられているが、金属繊維及び金属粉末を導電性フィラーとして用いると、優れた導電性付与効果はあるが、耐蝕性に劣り、機械的強度が得難い欠点がある。

カーボンブラックを導電性フィラーとして用いる場合、少量の添加で高い導電性が得られるケッチェンブラック、バルカンXC72及びアセチレンブラック等の導電性カーボンブラックが用いられているが、これらは、樹脂への分散性が不良である。

カーボンブラックの分散性が樹脂組成物の導電性に影響するため、安定した導電性を得るには独特の配合並びに混合技術が必要とされる。

又、炭素繊維を導電性フィラーとして使用する場合、一般の補強用炭素繊維により、所望の強度、弾性率を得ることができるが、導電性を付与するには高充填を必要とし、樹脂本来の物性が低下する。更に、複雑な形状の成形品を得ようとする場合、導電性フィラーの片寄りが生じるため、導電性にバラツキが発生し、満足できない。

炭素繊維では、繊維径の細い方が同量の繊維を添加した場合、樹脂と繊維間の接触面積が大きくなるため導電性付与に優れることが期待される。

優れた導電性を有する極細炭素フィブリルが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、樹脂と混合した場合、樹脂への分散性に劣り、成形品表

面外観が損なわれ、満足できるものではない。

又、樹脂を着色する場合、公知の顔料用カーボンブラックを着色剤として用いる場合、黒色を発現させるには多量に用いる必要があり、樹脂への分散性及び成形品の表面外観の点で問題がある。

極細炭素フィブリルを添加する方法が開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）が、極細炭素フィブリルが及ぼす難燃性については記載がなく、更に難燃剤との併用効果については全く記載されていない。又、開示された方法では難燃性が低く、高い難燃性を必要とする製品には使用することができない。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】

特表昭 6 2 - 5 0 0 9 4 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 3 - 7 4 4 6 5 号公報

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、成形体の外観が良好で、機械的強度が向上した難燃性の高い導電性熱可塑性樹脂組成物及び該組成物の成形体を提供することを課題とするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題について鋭意検討を行った結果、熱可塑性樹脂に、カーボンナノチューブ、リン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物及びイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物を配合することにより、難燃性を付与した高衝撃導電性材料が得られることを見出した。

更に、検討を進め、ポリカーボネート系材料については、カーボンナノチューブとリン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物及びイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物との相乗効果により高い難燃性が発現することを見出した。

又、成形性や機械的強度を保持し、カーボンナノチューブの構造や純度を選択

することにより、従来技術に比較して、少ない添加量で導電性を付与することが可能となり、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、(A) 熱可塑性樹脂 8 0 ~ 9 9 . 9 質量% 及び (B) カーボンナノチューブ 0 . 1 ~ 2 0 質量% からなる、(A) 成分及び (B) 成分の合計量 1 0 0 質量部に対して、(C) リン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物及びイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物 0 . 0 0 5 ~ 2 質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0 0 0 6】

【発明の実施の形態】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の (A) 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂 (P E T、P B T 等)、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂 (P P O)、ポリケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂 (P P S)、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂及びポリアミドエラストマー等が挙げられる。

【0 0 0 7】

ポリカーボネート樹脂としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。通常、2 価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。

即ち、2 価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法又は熔融法、即ち、2 価フェノールとホスゲンの反応、2 価フェノールとジフェニルカーボネート等とのエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

【0 0 0 8】

2 価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン [ビスフェノール A]、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) プロパン、4, 4' - ジヒ

ドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等、又はこれらのハロゲン置換体等が挙げられる。

【0009】

特に、好ましい2価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。

又、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、又はハロホーメート等であり、具体的にはホスゲン、2価フェノールのジハロホーメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等である。その他、2価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの2価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0010】

尚、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(オークレゾール)等がある。又、分子量の調節のためには、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール等が用いられる。

【0011】

又、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、又はこの共重合体を含有するポリカーボネート樹脂であってもよい。

又、テレフタル酸等の2官能性カルボン酸、又はそのエステル形成誘導体等のエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂であってもよい。又、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

本発明において用いられるポリカーボネート樹脂は、機械的強度及び成形性の点から、その粘度平均分子量は、10,000～100,000のものが好ましく、特に14,000～40,000のものが好適である。

【0012】

スチレン系樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のモノビニル系芳香族単量体20～100重量%、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体0～60重量%、及びこれらと共重合可能なマレイミド、(メタ)アクリル酸メチル等の他のビニル系単量体0～50重量%からなる単量体又は単量体混合物を重合して得られる重合体が挙げられる。

これらの重合体としては、ポリスチレン(GPPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)等がある。

【0013】

又、スチレン系樹脂としては、ゴム変性スチレン系樹脂が好ましく利用できる。このゴム変性スチレン系樹脂としては、好ましくは、少なくともスチレン系単量体がゴムにグラフト重合した耐衝撃性スチレン系樹脂である。

ゴム変性スチレン系樹脂としては、例えば、ポリブタジエン等のゴムにスチレンが重合した耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンとが重合したABS樹脂、ポリブタジエンにメタクリル酸メチルとスチレンが重合したMBS樹脂等があり、ゴム変性スチレン系樹脂は、二種以上を併用することができるとともに、前記のゴム未変性であるスチレン系樹脂との混合物としても使用できる。

【0014】

上記ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、アクリレート及び/又はメタクリレートを含むゴム質重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンゴム(SBS)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエン・アクリルゴム、イソプレン・ゴム、イソプレン・スチレンゴム、イソプレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム等を挙げることができる。

このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。ここで用いるポリブタジエンは、低シスポリブタジエン(例えば、1,2-ビニル結合を1～30モル

％、1, 4-シス結合を30～42モル％含有するもの）、高シスポリブタジエン（例えば、1, 2-ビニル結合を20モル％以下、1, 4-シス結合を78モル％以上含有するもの）のいずれを用いてもよく、又、これらの混合物であってもよい。

【0015】

好ましい熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、メタクリル酸メチルスチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル-エチレン/プロピレンスチレン樹脂、アクリロニトリル- n -ブチルアクリレートスチレン樹脂、メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン樹脂及びシンジオタクチックポリスチレン樹脂等が挙げられる。

【0016】

更に、2種類以上の熱可塑性樹脂から構成されるポリマーアロイを用いても良い。

特に、ポリカーボネート樹脂/アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂/耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂/ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド樹脂/耐衝撃性ポリスチレン樹脂等のポリマーアロイが好ましい。

ポリマーアロイを用いる場合、衝撃強度向上のため、エラストマーを添加しても良い。

【0017】

エラストマーとしては、スチレン-（1-ブテン）-スチレントリブロック共重合体（SBS）及びスチレン-（エチレン/1-ブテン）-スチレントリブロック共重合体（SEBS）等のスチレン系やオレフィン系エラストマー、更には、MBS及びメタクリル酸メチル-アクリロニトリルスチレン樹脂MASのようなコアシェル型エラストマーが好ましい。

【0018】

熱可塑性樹脂の配合量としては、80～99.9質量％であり、好ましくは85～99.7質量％である。

配合量を 8 0 質量%以上にすることにより、成形品外観が良好で機械的強度を保持した高い導電性を持つ特性が得られる。

しかし、配合量が 9 9 . 9 質量%以上では十分な導電性が得られない。

【 0 0 1 9 】

又、本発明の熱可塑性樹脂組成物の (B) カーボンナノチューブは、炭素からなる、外径が 0 . 5 ~ 1 2 0 nm で、長さが 5 0 0 nm 以上の円筒状の中空繊維状物質であり、好ましくは、外径が 1 ~ 1 0 0 nm、長さが 8 0 0 ~ 1 5 , 0 0 0 nm である。

カーボンナノチューブの外径が 0 . 5 nm 以下では、分散が困難であり、導電性が低下する。又、外径が 1 2 0 nm 以上であると、成形品の外観が不良で、導電性も低下する。

カーボンナノチューブの長さが 8 0 0 nm 以下であると、導電性が不十分である。又、長さが 1 5 , 0 0 0 nm 以上であると、成形品の外観が不良で、分散が困難となる。

熱可塑性樹脂組成物の導電性及び難燃性の観点より、カーボンナノチューブに不純物として含まれる非晶カーボン粒子は、2 0 質量%以下が好ましい。

非晶カーボン粒子を 2 0 質量%以下にすることにより、導電性能が向上するとともに、成形時の劣化防止に効果がある。

【 0 0 2 0 】

カーボンナノチューブの配合量は、0 . 1 ~ 2 0 質量%であり、好ましい配合量は、0 . 3 ~ 1 5 質量%である。

配合量を、0 . 1 質量%以上にすることにより、熱可塑性樹脂組成物の導電性及び難燃性が向上し、2 0 質量%以下とすることにより、配合量に応じて性能が向上し、衝撃強度や成形性が上昇する。

【 0 0 2 1 】

本発明のカーボンナノチューブとしては、公知の種々カーボンナノチューブ及びカーボンマイクロコイルを用いることができる。

カーボンナノチューブは、ゼオライトの細孔に鉄やコバルト系触媒を導入した触媒化学気相成長法 (CCVD 法)、気相成長法 (CVD 法)、レーザーアブレ

ーシヨン法、炭素棒・炭素繊維等を用いたアーク放電法等によって製造することができる。

カーボンナノチューブの末端形状は、必ずしも円筒状である必要はなく、例えば、円錐状等変形していても差し支えない。

又、カーボンナノチューブの末端が閉じた構造でも、開いた構造のどちらでも用いることができるが、好ましくは末端が開いた構造のものが良い。

カーボンナノチューブの末端が閉じた構造のものは、硝酸等化学処理をすることにより開口することができる。

更に、カーボンナノチューブの構造は、多層でも単層でも良い。

【0022】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の(C)成分は、リン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物及びイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物である。

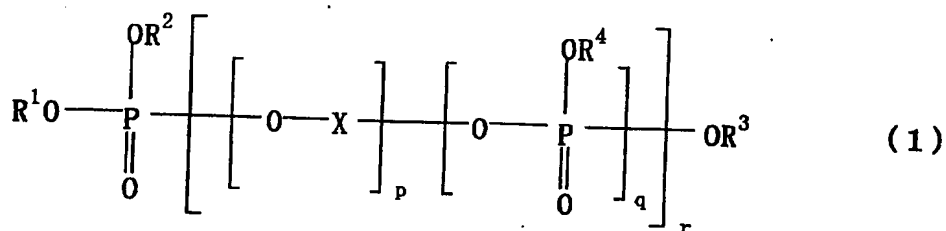
【0023】

本発明の熱可塑性樹脂組成物のリン系化合物としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィン等が挙げられる。

リン酸エステル系化合物としては、例えば、次式(1)

【0024】

【化1】



【0025】

(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表し、Xは2価以上の有機基を表し、pは0又は1であり、qは1以上の整数であり、rは0以上の整数を表す。)

で示されるリン酸エステル系化合物である。

式(1)において、有機基とは、置換されていても、いなくてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等である。

又、置換されている場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基等がある。

更に、これらの置換基を組み合わせた基であるアリールアルコキシアルキル基等、又はこれらの置換基を酸素原子、窒素原子、イオウ原子等により結合して組み合わせたアリールスルホニルアリール基等を置換基としたもの等がある。

【0026】

又、式(1)において、2価以上の有機基Xとしては、上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基を意味する。

例えば、アルキレン基、(置換)フェニレン基、多核フェノール類であるビスフェノール類から誘導されるものである。

好ましいものとしては、ビスフェノールA、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン等がある。

【0027】

ハロゲン非含有リン酸エステル系化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーあるいはこれらの混合物であってもよい。

具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジイソブピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリブチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノール-ジフェニルホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等を例示できる。

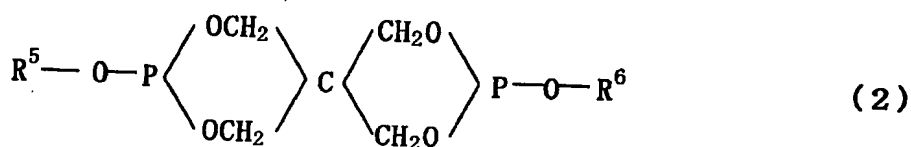
【0028】

好適に用いることができる市販のハロゲン非含有リン酸エステル化合物としては、例えば、大八化学工業株式会社製の、TPP〔トリフェニルホスフェート〕、TXP〔トリキシレニルホスフェート〕、PFR〔レゾルシノール（ジフェニルホスフェート）〕、PX200〔1, 3-フェニレン-テトラキス（2, 6-ジメチルフェニル）ホスフェート、PX201〔1, 4-フェニレン-テトラキス（2, 6-ジメチルフェニル）ホスフェート、PX202〔4, 4'-ビフェニレン-テトラキス（2, 6-ジメチルフェニル）ホスフェート等を挙げることができる。

亜リン酸エステルとしては、一般式（2）

【0029】

【化2】



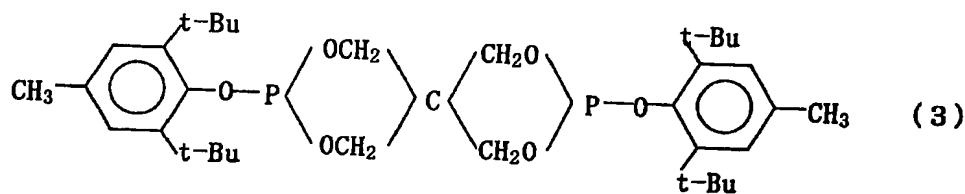
【0030】

（式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ水素、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示す。尚、シクロアルキル基及びアリール基は、アルキル基で置換されていてもよい。）で表わされるものである。

具体的には式（3）〔アデカスタブPEP-36：旭電化工業（株）製〕、

【0031】

【化3】

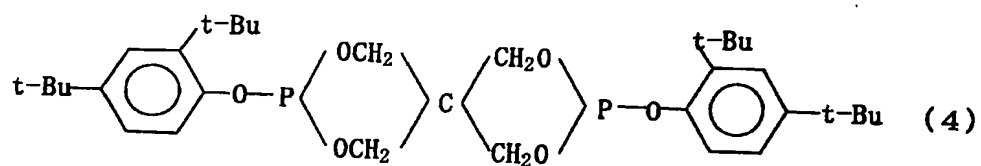


【0032】

式（4）

【0033】

【化 4】

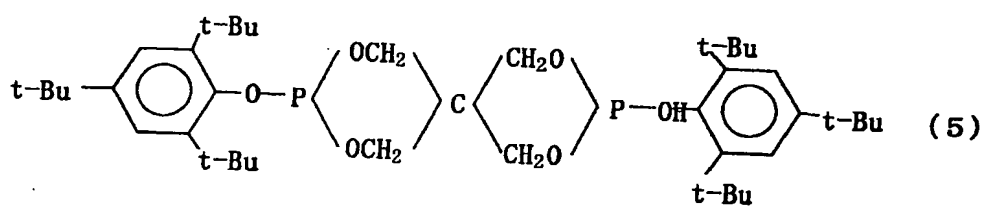


【0034】

式 (5)

【0035】

【化 5】

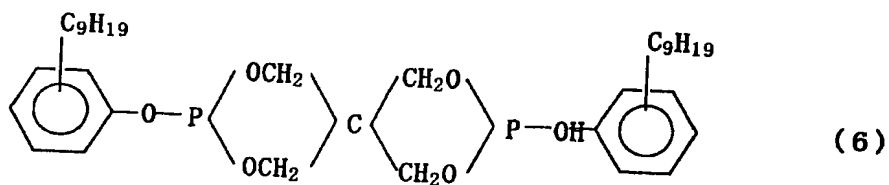


【0036】

式 (6)、

【0037】

【化 6】

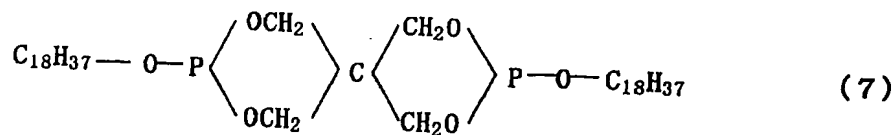


【0038】

式 (7)、

【0039】

【化 7】



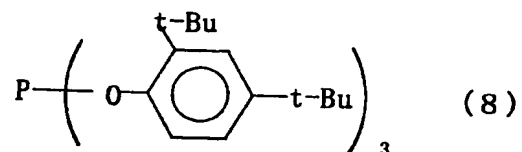
【0040】

の化合物を例示することができる。

更に、上記以外のホスファイト系化合物としては、式(8)

【0041】

【化8】

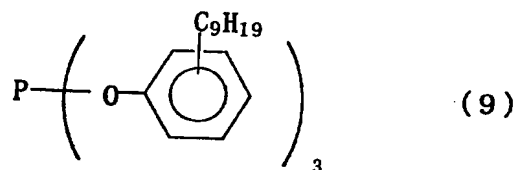


【0042】

式(9)

【0043】

【化9】

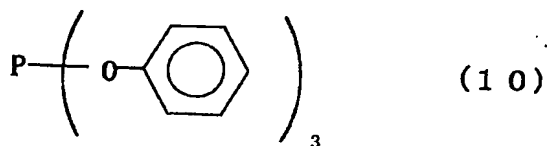


【0044】

式(10)

【0045】

【化10】

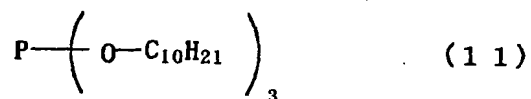


【0046】

式(11)

【0047】

【化11】

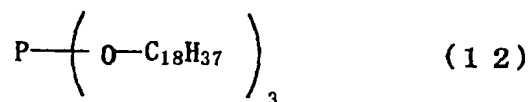


【0048】

式(12)

【0049】

【化12】



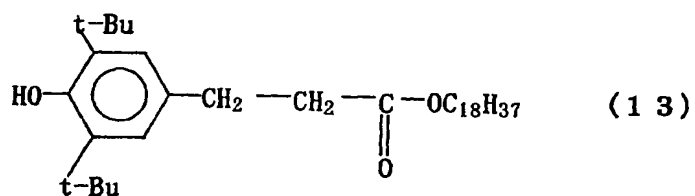
【0050】

等を例示することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物のフェノール系化合物としては、様々なものがあるが、具体的には、式(13)〔イルガノックス1076：チバスペシャリティ社製〕

【0051】

【化13】

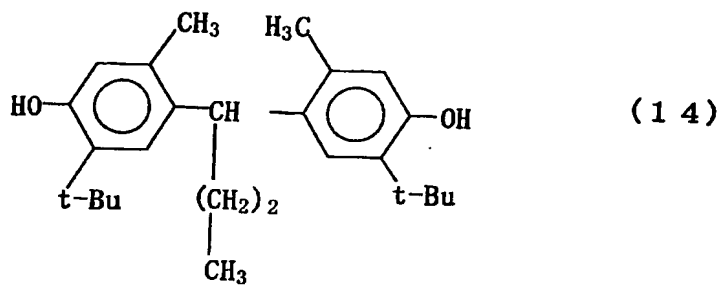


【0052】

又は、式(14)

【0053】

【化14】



【0054】

の化合物等を例示することができる。

【0055】

本発明の熱可塑性樹脂組成物のエポキシ系化合物としては、分子内に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する化合物であり、ハロゲンを含まないものが好ましい。

具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、エポキシブチルステアレート、エポキシオクチルステアレート、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、p-ブチルフェニルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、ネオヘキセンオキシド、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン系共重合体、エポキシ化水素化スチレン-ブタジエン系共重合体、ビスフェノール-A型エポキシ化合物、ビスフェノール-S型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、3,4-エポキシシクロヘキサメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（ダイセル化学社製、2021P）及び3,4-エポキシシクロヘキシルグリシジルエーテル等の脂環式エポキシ化合物等を挙げることができる。

これらは、単独で用いても、2種以上混合して用いることもできる。

【0056】

本発明の熱可塑性樹脂組成物のイオウ系化合物としては、特に制限はないが、具体例としては、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-メチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ビス2-メチル-4-(3-n-アルキル(C₁₂又はC₁₄)チオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニルサルファイド、テトラキス[メチレン-3-(ヘキシルチオ)プロピオネート]メタン、テトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン、テトラキス[メチレン-3-(オクタデシルチオ)プロピオネート]メタン、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メルカプトメチルベンツイミダゾール等が挙げられる。

【0057】

リン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物及びイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物の配合量としては、(A)熱可塑性樹脂及び(B)カーボンナノチューブの合計量100質量部に対して、0.005~2質量部であり、好ましくは0.01~1質量部である。

配合量が0.005質量部以下では、目標とする難燃性(V-0)が得られない。

又、配合量が2質量部以上では、衝撃強度等の物性が低下する。

【0058】

【実施例】

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1~6及び比較例1~5

表1及び表2に示す割合で各成分を配合〔(A)成分と(B)成分は質量%、(C)成分は、(A)成分と(B)成分からなる樹脂100質量部に対する質量

部で示す。)し、ベント式二軸押出成形機(機種名:TEM35、東芝機械社製)に供給し、280℃で溶融混練し、ペレット化した。

得られたペレットを、120℃で10時間乾燥した後、成形温度280℃、(金型温度80℃)で射出成形して試験片を得た。

得られた試験片を用いて性能を下記各種試験によって評価し、その結果を表1及び表2に示した。

【0059】

用いた配合成分及び性能評価方法を次に示す。

〔配合成分〕

(A) ポリカーボネート樹脂PC:FN1900A(出光石油化学社製)、粘度平均分子量=19,500、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂ABS:AT-05(A&L社製)

(B) カーボンナノチューブ1:マルチウオール、直径10~30nm、長さ1~10μm、両端開口、非晶カーボン粒子量15質量%(サンナノテック社製)、カーボンナノチューブ2:マルチウオール、直径50~100nm、長さ1~10μm、両端開口、非晶カーボン粒子量15質量%(サンナノテック社製)

(C) リン系化合物1:アデカスタブPEP36[旭電化工業(株)製]、リン系化合物2:P-E PQ(クラリアント社製)、フェノール系化合物:イルガノックス1076(チバスペシャリティ社製)、エポキシ系化合物:2021P(ダイセル化学社製)、イオウ系化合物:AO412S[旭電化工業(株)製]

【0060】

〔性能評価方法〕

(1) IZOD(アイゾット衝撃強度):ASTM D256に準拠、23℃(肉厚1/8インチ)、単位:kJ/m²、(2) 曲げ弾性率:ASTM D-790に準拠(試験条件等:23℃、4mm)、単位:MPa(3) 体積固有抵抗値:JISK6911に準拠(試験平板:80×80×3mm)、(4) 難燃性UL94燃焼試験に準拠(試験片厚み:1.5mm)

【0061】

表1及び表2より下記のことが判明した。

- (A) ポリカーボネート樹脂単独では、難燃性及び導電性が不良である。
- (B) カーボンナノチューブの配合量により導電性及び弾性率が上昇する。又、
- (B) 成分の直径が大きくなると弾性率が向上する。
- (C) 成分を配合しないと、難燃性及び導電性が不良で、成形品にシルバーが発生する。(C) 成分の配合量が多いと衝撃強度が低下する。

【 0 0 6 2 】

【表 1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(A)	PC	99.5	97	97	90	87	50
	ABS	0	0	0	0	10	40
(B)	カーボナ/チュア*1	0.5	3	0	0	3	10
	カーボナ/チュア*2	0	0	3	10	0	0
(C)	リン系化合物1	0	0.3	0.1	0	0.02	0
	リン系化合物2	0.1	0	0	0	0	0
	フェノール系化合物	0	0.3	0	0	0	0.3
	エポキシ系化合物	0	0	0.3	0.5	0	0
	イソ系化合物	0	0	0	0.1	0	0
評価	IZOD衝撃強度 KJ/m ²	85	75	75	60	65	12
	曲げ弾性率 MPa	2100	2400	2800	3500	2500	3400
	体積固有抵抗値	2×10E13	2×10E3	3×10E3	0.3	6×10E2	0.5
	成形外観	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし
	難燃性 3mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1

【0063】

【表 2】

表 2		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(A)	PC	100	99.5	90	75	87
	ABS	0	0	0	0	10
(B)	カーボナチーフ 1	0	0.5	3	0	3
	カーボナチーフ 2	0	0	0	25	0
(C)	リン化合物 1	0	0	0	0	0
	リン化合物 2	0	0	0	0	0
	フェノール系化合物	0	0	0	0	0
	エポキシ化合物	0	0	0	0.3	0
	イタ化合物	0	0	0	0	0
配合割合		評価				
IZOD 衝撃強度 KJ/m ²		85	40	15	8	40
曲げ弾性率 MPa		2100	2250	2500	4200	2500
体積固有抵抗値		>10E16	>10E16	1×10E5	5	4×10E4
成形外観		問題なし	シハ-	シハ-	シハ-	問題なし
難燃性 3mm		V-2	V-2	V-2	V-0	V-1

【0064】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、難燃性、衝撃性、導電性及び成形外観等に優れている。

従って、OA機器、情報機器、家庭電化機器等の電気・電子機器のハウジング又は部品、更には自動車部品等その応用分野の拡大が期待される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形体の外観が良好で、機械的強度が向上した難燃性の高い導電性熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂 80～99.9 質量%及び (B) カーボンナノチューブ 0.1～20 質量%からなり、(A) 成分及び (B) 成分の合計量 100 質量部に対して、(C) リン系化合物、フェノール系化合物、エポキシ系化合物及びイオウ系化合物から選ばれる一種以上の化合物 0.005～2 質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物である。

【選択図】 なし

特2002-350850

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日 2000年 6月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都墨田区横綱一丁目6番1号

氏 名 出光石油化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.